

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-343593

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

C25D 5/34

B05D 3/00

C23C 18/20

C23C 18/28

(21)Application number : 10-290229

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 13.10.1998

(72)Inventor : MURAKAMI OSAMU
HATAYOSHI MUTSUO
YAMAOKA KENICHI
MATSUDA YOSHIO
YAMADA SHO

(30)Priority

Priority number : 10 87283

Priority date : 31.03.1998

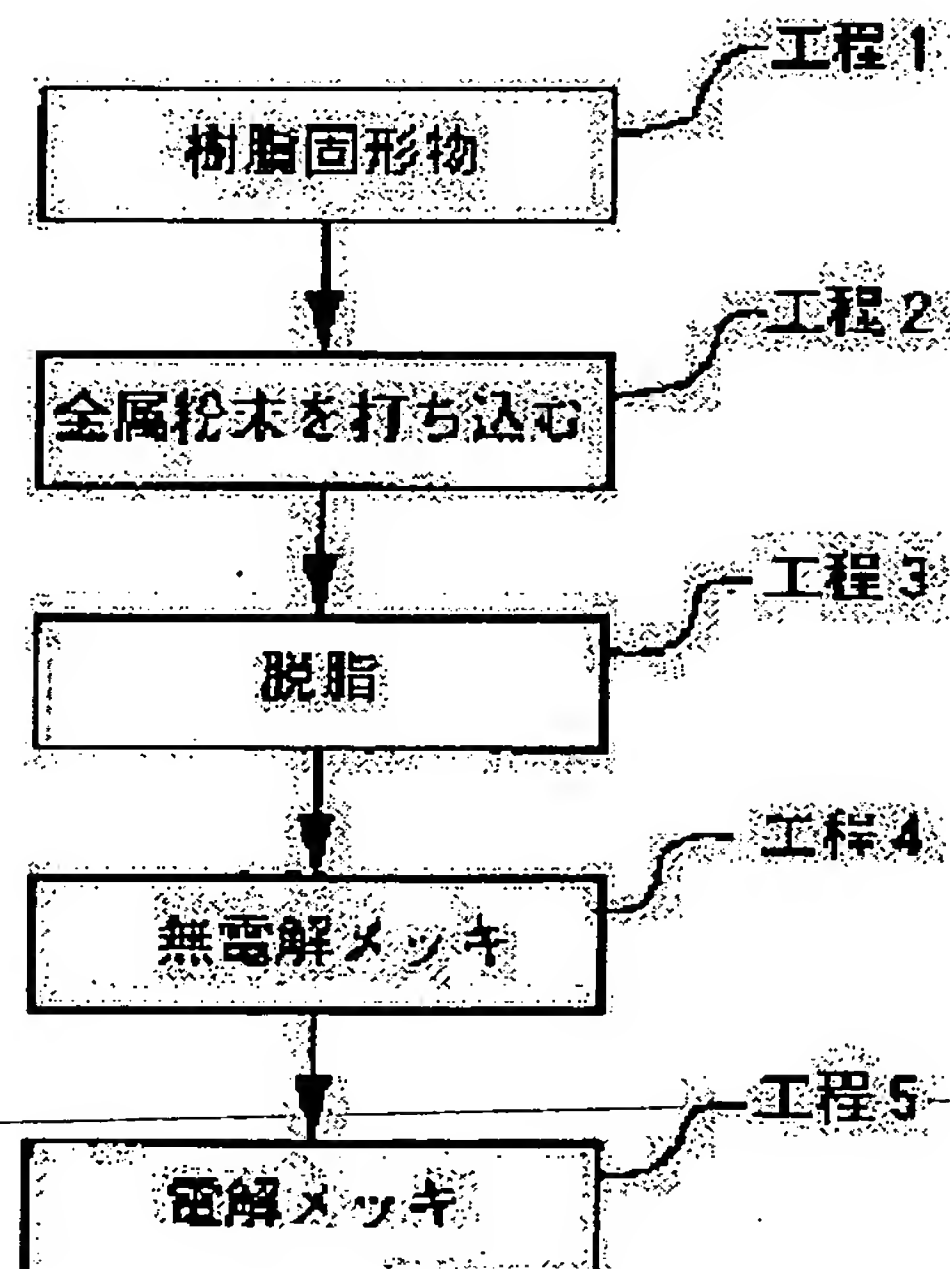
Priority country : JP

(54) PLATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a plating method by which a plated film having a high adhesion strength is easily obtd. by shortening a plating pretreatment process and a application range for a platable base body is extended and an environmentally clean atmosphere is created.

SOLUTION: A metallic film is formed in a desired position on the surface of the base body by applying the electroplating or by applying the electroless plating and further applying the electroplating after metal powder is stuck to the surface of the base body constituted of a nonconductive substance. Further, the sticking of the metal powder is executed by striking the metal powder into the surface of the base body constituted of the nonconductive substance. Furthermore, A11 thermoplastic resins or thermosetting resins such as a hard resin, a soft resin of rubber or elastomer, a foamed resin, a resin incorporating a filler may be used as a base body. Further, the metal powder is struck into the base body in the inert gas state.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

16.09.2003

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 2 5 D 5/34

B 0 5 D 3/00

C 2 3 C 18/20

18/28

C 2 5 D 5/34

B 0 5 D 3/00

C 2 3 C 18/20

18/28

Z

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-290229

(22) 出願日

平成10年(1998)10月13日

(31) 優先権主張番号

特願平10-87283

(32) 優先日

平10(1998)3月31日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 村上 治

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 幡吉 睦夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 山岡 憲一

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

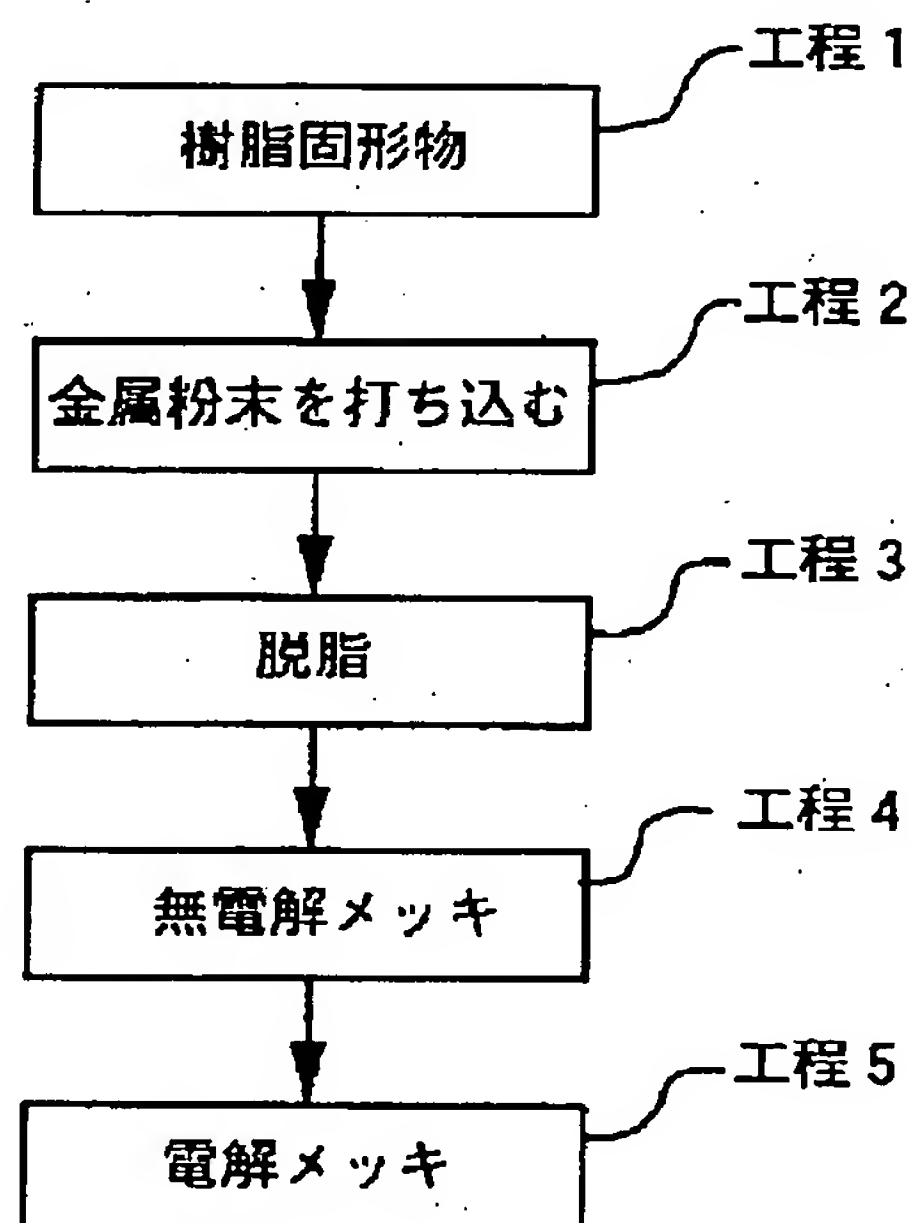
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メッキ方法

(57) 【要約】

【課題】 メッキ前処理の工程を短縮化して容易に密着強度の高いメッキ膜が得られ、しかもメッキ可能な基体の適用範囲を拡大でき、さらに、環境的にクリーンなメッキ方法を提供する。

【解決手段】 不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を固着させた後、電解メッキを施すことにより、または無電解メッキを施し、さらに電解メッキを施すことにより、上記基体表面の所望の位置に金属被膜を形成させる。また、上記金属粉末の固着は、不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を打ち込むことにより行う。また、基体としては、硬質樹脂、ゴムまたはエラストマーの軟質樹脂、発泡樹脂、充填材を含む樹脂等のあらゆる熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を用いることができる。また、不活性ガス雰囲気中で金属粉末を打ち込む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を固着させた後、無電解メッキを施し、さらに電解メッキを施すことにより上記基体表面に金属被膜を形成させることを特徴とするメッキ方法。

【請求項 2】 不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を固着させた後、電解メッキを施すことにより上記基体表面に金属被膜を形成させることを特徴とするメッキ方法。

【請求項 3】 上記金属粉末の固着は、不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を打ち込むことにより行うことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のメッキ方法。

【請求項 4】 上記基体は熱可塑性樹脂よりなることを特徴とする請求項 1 ないし 3 の何れかに記載のメッキ方法。

【請求項 5】 上記熱可塑性樹脂は硬質樹脂またはゴムもしくはエラストマーの軟質樹脂である請求項 4 記載のメッキ方法。

【請求項 6】 上記熱可塑性樹脂は発泡樹脂である請求項 4 記載のメッキ方法。

【請求項 7】 上記熱可塑性樹脂は充填材を含む樹脂である請求項 4 記載のメッキ方法。

【請求項 8】 上記基体は熱硬化性樹脂よりなることを特徴とする請求項 1 ないし 3 の何れかに記載のメッキ方法。

【請求項 9】 上記熱硬化性樹脂は硬質樹脂またはゴムもしくはエラストマーの軟質樹脂である請求項 8 記載のメッキ方法。

【請求項 10】 上記熱硬化性樹脂は発泡樹脂である請求項 8 記載のメッキ方法。

【請求項 11】 上記熱硬化性樹脂は充填材を含む樹脂である請求項 8 記載のメッキ方法。

【請求項 12】 不活性ガス雰囲気中で金属粉末を打ち込むこと特徴とする請求項 3 記載のメッキ方法。

【請求項 13】 不導電性物質よりなる基体を物理的な手法により表面粗化した後に、該表面に金属粉末を打ち込むことを特徴とする請求項 3 記載のメッキ方法。

【請求項 14】 上記熱可塑性樹脂よりなる基体表面への金属粉末の固着は、樹脂が軟化する温度まで加熱しながら金属粉末を打ち込むことにより行うことを特徴とする請求項 4 記載のメッキ方法。

【請求項 15】 不導電性物質よりなる基体表面に所定部分が中抜けとなったマスクを貼り付けた後に、上記中抜け部分の基体表面に金属粉末を打ち込むことを特徴とする請求項 3 記載のメッキ方法。

【請求項 16】 筒形状の基体の内壁面への金属粉末の打ち込みは、細長い形状のノズルを用い、該ノズルを筒内に挿入して行うことを特徴とする請求項 3 記載のメッキ方法。

【請求項 17】 上記金属粉末の打ち込みは、金属粉末

が噴射されるノズルをフレキシブルチューブを介して噴射装置本体と連結し、上記ノズルを移動させることにより行うことを特徴とする請求項 3 記載のメッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報通信、家電、産業用の電気・電子機器等に用いられるメッキを施した金属被膜を有する樹脂製部品に関し、特にそのメッキ方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来技術 1 による樹脂固形物へのメッキ方法について図 5 をもとに説明する。まず、メッキの基体として樹脂固形物の成形品を用意し（工程 1）、樹脂固形物表面に付着した油分やホコリ、汚れなどを界面活性剤主体とした脱脂液で除去（工程 2）した後、酸やアルカリの溶媒に浸漬して樹脂表面層を荒らす化学エッチング（工程 3）を行う。次にエッチングに使用した溶媒の除去や中和（工程 4）を行うことによって次工程に行う触媒の吸着の向上を図る。次に酸化還元反応で触媒となる例えばパラジウムを樹脂表面に吸着析出させた（工程 5）後、不要なイオンの除去を行いパラジウムの活性化を促進させる（工程 6）。次に無電解銅メッキ（工程 7）や電解銅メッキ（工程 8）を施し、樹脂固形物表面に金属被膜を形成する。一般に樹脂のメッキ密着性は、樹脂の表面を荒らしメッキの物理的なアンカー（投錨）効果によって確保される。このためメッキ方法のなかでは樹脂の表面を荒らす化学エッチングが重要となる。化学エッチングは、高濃度のクロム酸、硫酸混液が一般的であるが、樹脂によってはその他の無機酸、高濃度アルカリ溶液、有機溶剤などが用いられ、またエッチング時の条件としては、高温（60～80℃）、長時間（5～30分）が必要となり、さらに、エッチング時の薬品の管理が重要であり困難であった。これらの薬品によって樹脂を溶出あるいは膨潤させて樹脂に含まれる充填材を取り出すかあるいは充填材を溶かす方法によって樹脂成形品の表面に物理的な凹凸を形成することによってメッキの密着強度は強固になる。

【0003】また、従来技術 2 として、特開平 9-59778 号公報に示される以下のような無電解メッキの前処理方法もある。すなわち、予め表面に無電解メッキ用金属触媒を担持させた不導電性粉体を液状有機バインダー中に分散させ、しかる後得られる分散液を樹脂固形物表面の所望の場所に塗装し塗膜を形成する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来技術 1 によれば、メッキの前処理として化学エッチング工程（工程 3）を要しており、エッチング溶液として、高濃度の無機酸、アルカリ、有機溶剤を使用し、長時間エッチングを行わなければならなかった。このためエッチング溶液の濃度、温度、浸漬時間等のエッチング条件の管

理が難しく、さらに、エッチングによる樹脂の表面粗化が可能な樹脂や樹脂に含まれる充填材に限られていた。このように生産工程が複雑であり、メッキ可能な樹脂材料に制約があった。またエッチング溶液の廃液処理が必要であり、地球環境的に問題があった。また、従来技術2によれば、樹脂の種類によっては十分な被膜の密着性を確保することが難しく、このため金属被膜の密着性の信頼性に問題があった。また被膜の密着性を確保するために分散液を塗装する前に新たに接着剤を塗布するような工程が必要となり、製造工程がさらに複雑になる問題があった。

【0005】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたもので、メッキ前処理の工程を短縮化して容易に密着強度の高い金属被膜が得られ、しかも樹脂固形物材料の制限を受けずメッキ可能な樹脂の適用範囲を拡大でき、さらに、環境的にクリーンな樹脂のメッキ方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係るメッキ方法は、不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を固着させた後、電解メッキを施すことにより、または無電解メッキを施し、さらに電解メッキを施すことにより上記基体表面の所望の位置に金属被膜を形成させるものである。

【0007】さらに、上記金属粉末の固着は、不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を打ち込むことにより行うものである。

【0008】また、上記基体としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂であり、また硬質樹脂や、ゴムやエラストマーの軟質樹脂や、発泡樹脂や、充填材を含む樹脂を用いるものである。

【0009】また、不活性ガス雰囲気中で金属粉末を打ち込むものである。

【0010】また、不導電性物質よりなる基体を物理的な手法により表面粗化した後に、該表面に金属粉末を打ち込むものである。

【0011】また、上記熱可塑性樹脂よりなる基体表面への金属粉末の固着は、樹脂が軟化する温度まで加熱しながら金属粉末を打ち込むことにより行うものである。

【0012】また、不導電性物質よりなる基体表面に所定部分が中抜けとなったマスクを貼り付けた後に、上記中抜け部分の基体表面に金属粉末を打ち込むものである。

【0013】また、筒形状の基体の内壁面への金属粉末の打ち込みは、細長い形状のノズルを用い、該ノズルを筒内に挿入して行うものである。

【0014】また、上記金属粉末の打ち込みは、金属粉末が噴射されるノズルをフレキシブルチューブを介して噴射装置本体と連結し、上記ノズルを移動させることにより行うものである。

【0015】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は本発明の実施の形態1によるメッキ方法を説明する工程図である。まず、工程1において、不導電性物質よりなる基体を用意する。ここで用いられる不導電性物質よりなる基体としては、例えば樹脂固形物が挙げられ、樹脂固形物としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂で成形された硬質成形品、軟質成形品、発泡成形品、積層成形品が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂やアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂やポリアミド樹脂、液晶性樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、フッ素系樹脂等の公知または市販の熱可塑性樹脂を用いることができる。またオレフィン系やスチレン系、ポリエステル系、塩化ビニル系、ポリアミド系、ウレタン系等他のエラストマー樹脂の軟質樹脂でもよい。また樹脂内に発泡剤を添加することによって得られる発泡成形品を用いてもよい。また、補強材や機能付加として、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、タルク、マイカ、炭化珪素、窒化珪素等の無機物の繊維状、板状、粒状のフィラーを充填材として含む複合樹脂でもよい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂やフェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂等の公知または市販の熱硬化性樹脂を用いることができる。またイソプレンゴムやブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム等の加硫ゴムでもよく、硬質樹脂や軟質樹脂の制限を受けない。またウレタンフォーム等の発泡樹脂を用いた発泡体でもよい。また、補強材や機能付加として、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、タルク、マイカ、炭化珪素、窒化珪素等の無機物の繊維状、板状、粒状のフィラーを充填材として含む複合樹脂でもよい。

【0016】次に、工程2において上記基体表面に金属粉末を打ち込んで固着させる。基体に打ち込む金属粉末としては、銅、ニッケル、鉄、金、アルミニウム、亜鉛等の金属がよいが、その他の金属を用いてもよい。また、金属粉末を打ち込むのに用いられる装置としては、ブラストマシン等の金属粉末を高速で吹き出す装置であれば制限されない。このように、金属粉末は基体表面に打ち込まれることにより基体内に潜り込んでいるため、アンカー効果により十分な密着強度が得られる。

【0017】次に、工程3において、油分やホコリを界面活性剤を主体とした脱脂液で除去する。

【0018】次に、工程4において、無電解ニッケルメッキ液に浸漬して表面に0.2～1μmの導電性被膜層を形成させる。メッキ条件は、例えばメッキ液を硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモンの混合液とし、pHを8～9.5、温度30～40℃に管理し、メッキ時間は5～10分とする。なお、無電解メッキの

金属は、ニッケルに限るものではなく、銅や、コバルト、金、銀等の他の金属でもよい。

【0019】さらに、工程5において、電解ニッケルメッキを施し、基体表面に金属被膜を形成させる。メッキ条件は、例えば硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした混合液中で、電流密度 $2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ 、メッキ温度 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10 \sim 30$ 分とした。なお、電解メッキの金属は、ニッケルに限るものではなく、銅、クロム、亜鉛、金、アルミニウム等の他の金属でもよい。

【0020】以上のように、本実施の形態によれば、金属粉末を高速で打ち込む（工程2）だけで無電解メッキ（工程4）や電解メッキ（工程5）の工程を経て基体に強固に密着した金属被膜の形成が可能となるため、メッキ前の工程が簡略になり、さらにエッチングに要していた化学薬品が不要となり地球環境的にクリーンなメッキ方法が得られる。また、不導電性物質よりなる基体としては、金属粉末を打ち込むものであればよく、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の硬質から軟質の固形物や発泡体、また補強材や機能付与の充填材の有無に限らないことから、制約を受けることがなく、例えば従来困難であった樹脂固形物へのメッキが可能となり金属被膜を形成することができる。

【0021】実施の形態2。図2は本発明の実施の形態2によるメッキ方法を説明する工程図である。脱脂（工程3）と無電解メッキ（工程5）の間に図2に示すように従来技術と同様の触媒付与（工程4）を行ってもよい。触媒付与工程は、例えば塩化パラジウム、塩化第一スズ、塩酸の混合液中で酸化還元反応により触媒となるパラジウムを樹脂表面に吸着析出させるプロセスである。これにより、より密着強度の高いメッキ膜が得られる。

【0022】実施の形態3。なお、上記実施の形態1および2では無電解メッキ（工程4）の後に電解メッキ（工程5）を施したが、十分な量の金属粉末を打ち込み、基体表面が導電性を示す場合には、無電解メッキ（工程4）を省略することもできる。すなわち、図3に示す工程図のように、金属粉末を打ち込んだ（工程2）後、脱脂工程（工程3）を経て電解メッキ（工程4）を行うことができる。これにより、実施の形態2に比べて触媒付与、無電解メッキ工程が削除されるために、製造工程の大幅な削減が図られる。

【0023】実施の形態4。次に、実施の形態4として必要な部分のみに金属被膜を形成する方法について説明する。図4は本発明の実施の形態4によるメッキ方法を説明する工程図である。図4に示すように、不導電性物質からなる基体を用意（工程1）した後、所定部分すなわち金属被膜を形成したい部分が中抜けとなったマスクを基体表面に貼り付ける（工程2）。次にこのマスクを貼り付けた基体表面内に金属粉末を打ち込んで固着させ

た（工程3）後、マスクを剥がし、除去する（工程4）。次に、実施の形態1ないし3の何れかと同様の工程5～工程8を経て必要な部分のみに金属被膜を形成することができる。本実施の形態では実施の形態2と同様の脱脂（工程5）、触媒付与（工程6）、無電解メッキ（工程7）および電解メッキ（工程8）を行った。

【0024】実施の形態5。なお、上記各実施の形態において、基体表面に打ち込んだ金属粉末を化学的に安定させるために、アルゴンやヘリウム等の不活性ガス雰囲気中で金属粉末の打ち込みを行ってもよい。すなわち、上記のような不活性ガス雰囲気中で金属粉末を打ち込むことにより金属粉末の酸化を防止することが可能となり安定した固着物が得られる。

【0025】実施の形態6。また、金属粉末の固着をより強固にするために、金属粉末を打ち込む前に、サンドブラストやサンドペーパー、ヤスリ等の物理的な手法による表面粗化を行ってもよい。この方法により、予め基体表面が凹凸状態になるために、金属粉末を打ち込んだ後のメッキによる金属被膜はより密着性の強いものが得られる。サンドブラストの場合、ブラストマシン等の高速で吹き出す装置であれば制限されない。このとき使用する粉末は、ガラスビーズ、炭化ケイ素、アルミナ、カーボランダム等の固い粒子であればよい。

【0026】実施の形態7。また、基体が熱可塑性樹脂である場合、樹脂の軟化温度付近まで加熱しながら金属粉末を打ち込むことによって、アンカー効果が強くなり、メッキした金属被膜は安定したものが得られる。

【0027】実施の形態8。また、円筒等、筒形状の基体の内壁面にメッキを施したい場合の金属粉末の打ち込みは、ブラストマシンの金属粉末が出るノズルの形状を細長くしてこのノズルを円筒内に挿入し、ノズルを回転させることによって可能となる。なお、ノズルを回転させる代りに四方（ 360° 方向）に金属粉末を噴射できるノズルを用いてもよい。

【0028】実施の形態9。さらに、複雑な形状を有する基体の死角となるところの金属粉末の打ち込みは、金属粉末が噴射されるノズルをブラストマシン本体とフレキシブルチューブを介して連結し、ノズルを移動させることによって行うとよい。

【0029】

【実施例】以下に具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0030】実施例1。硬質の熱可塑性樹脂として、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）樹脂であるダイヤペット3001M（商品名、三菱レーヨン（株）製）を用いて射出成形によって樹脂成形品を作製した。次に、ブラストマシン（不二製作所（株）製）を用い、上記の樹脂成形品に銅粉末を吹き付けて、その表面内銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号#500（JIS規格）のものを使用した。次

に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行った後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液で無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い、厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0031】実施例2. 硬質の熱可塑性樹脂として、ABS (アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体) 樹脂であるダイヤペット3001M (商品名、三菱レーヨン (株) 製) を用いて射出成形によって樹脂成形品を作製した。次に、ブラストマシーン (不二製作所 (株) 製) を用い、上記の樹脂成形品に銅粉末を吹き付けて、その表面内銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号 #500 (JIS規格) のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬し触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液で無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0032】実施例3. 熱可塑性樹脂として、ガラス繊維強化PBT (ポリブチレンテレフタレート) 樹脂であるノバドゥール5010G30 (商品名、三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製) を用いて射出成形によって樹脂成形品を作製した。次に、ブラストマシーン (不二製作所 (株) 製) を用い、上記の樹脂成形品に銅粉末を吹き付け、その表面内に銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号 #350 (JIS規格) のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬し触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い、厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

dm^2 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0033】実施例4. 熱可塑性樹脂として、ガラス繊維強化PBT (ポリブチレンテレフタレート) 樹脂であるノバドゥール5010G30 (商品名、三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製) を用いて射出成形によって樹脂成形品を作製した。次に、アルゴンガス雰囲気制御したブラストマシーン (不二製作所 (株) 製) を用い、上記の樹脂成形品に銅粉末を吹き付け、その表面内に銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号 #350 (JIS規格) のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬し触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い、厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0034】実施例5. 熱可塑性樹脂として、PC (ポリカーボネート) 樹脂であるユーピロンH-3000 (商品名、三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製) を用いて射出成形によって樹脂成形品を作製した。次に、ブラストマシーン (不二製作所 (株) 製) を用い、上記の樹脂成形品に銅粉末を吹き付けて、その表面内に銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号 #500 のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬し触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0035】実施例6. 熱可塑性樹脂として、PC (ポリカーボネート) 樹脂であるユーピロンH-3000 (商品名、三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製) を用いて射出成形によって樹脂成形品を作製した。次に、ブラストマシーン (不二製作所 (株) 製) を用いて上記作製した樹脂成形品にガラスビーズを吹き付けて表面を荒らした。ガラスビーズはメッシュ番号 #350

のものを使用した。次に、上記ブラストマシンを用い、上記の表面が荒れた樹脂成形品に銅粉末を吹き付けて、その表面内に銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号#500のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0036】実施例7. 熱可塑性樹脂として、PC（ポリカーボネート）樹脂であるユーピロンH-3000（商品名、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）を用いて射出成形によって樹脂成形品を作製した。次に、ブラストマシン（不二製作所（株）製）を用いて上記作製した樹脂成形品にガラスビーズを吹き付けて表面を荒らした。ガラスビーズはメッシュ番号#350のものを使用した。次に、上記ブラストマシンを用い、上記の表面が荒れた樹脂成形品を 150°C に加熱しながら銅粉末を吹き付けて、その表面内に銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号#500のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行った後に、硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0037】実施例8. 熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂であるエピコート828（商品名、油化シェルエポキシ（株）製）を用いて注型成形によって作製した樹脂成形品に、ブラストマシン（不二製作所（株）製）により銅粉末を吹き付け、その表面内に銅粉末を打ち込んだ。銅は、メッシュ番号#500（JIS規格）の粉末を使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬し触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

2、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0038】実施例9. 軟質樹脂として、オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂であるサーモラン3702

（商品名、三菱化学（株）製）を用いて射出成形によって作製した樹脂成形品に、ブラストマシン（不二製作所（株）製）によりニッケル粉末を吹き付け、その表面内にニッケル粉末を打ち込んだ。ニッケル粉末は、メッシュ番号#350（JIS規格）のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬し触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0039】実施例10. 発泡樹脂として、ウレタン樹脂であるBydur（商品名、Bayer（株）製）を用いて注型成形によって作製した硬質発泡樹脂成形品に、ブラストマシン（不二製作所（株）製）により亜鉛粉末を吹き付け、その表面内に亜鉛粉末を打ち込んだ。亜鉛粉末は、メッシュ番号#350（JIS規格）のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて亜鉛粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬し触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1\mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20\mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH}8\sim9.5$ 、溶液の温度 $30\sim40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5\sim10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2\sim4\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ温度 $45\sim55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10\sim30$ 分とした。

【0040】実施例11. 熱可塑性樹脂として、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）樹脂であるダイヤペット3001（商品名、三菱レーヨン（株）製）を用いて射出成形によって樹脂成形品を作製した。次に、回路部分が中抜けとなったマスクを貼り付けた後、ブラストマシン（不二製作所（株）製）を用い、上記の樹脂成形品に上記マスクの上から銅粉末を吹き付け、その中抜け部分の表面内に銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号#350（JIS規格）のものを使用した。次に、マスクを剥がした後に、希塩酸

と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬して触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1 \mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20 \mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成することにより回路基板を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH} 8 \sim 9.5$ 、溶液の温度 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5 \sim 10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ 、メッキ温度 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10 \sim 30$ 分とした。

【0041】実施例 12. 熱可塑性樹脂として、ABS (アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体) 樹脂であるダイヤペット 3001 (商品名、三菱レーヨン (株) 製) を用いて押出成形によって内径 50 mm の円筒状樹脂成形品を作製した。次に、ブラストマシン (不二製作所 (株) 製) を用い、その金属粉末噴射ノズルの形状を外径 10 mm 、長さ 500 mm の細長い形状として、上記の樹脂成形品の内側にこのノズルを挿入し、ノズルの先端部を回転させながら円筒状樹脂成形品の内壁に銅粉末を吹き付け、その表面内に銅粉末を打ち込んだ。銅粉末は、メッシュ番号 # 350 (JIS 規格) のものを使用した。次に、希塩酸と界面活性剤を用いて銅粉末を打ち込んだ樹脂成形品の脱脂を行い、次に塩化パラジウム、塩化第一錫、濃塩酸の混合液中に浸漬し触媒を付与した後、硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸アンモン混合液を用いた無電解ニッケルメッキでニッケル被膜を約 $1 \mu\text{m}$ 形成し、最後に硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主成分とした溶液中で電解ニッケルメッキを行い厚さ約 $20 \mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。無電解ニッケルメッキの条件は、 $\text{pH} 8 \sim 9.5$ 、溶液の温度 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ に管理し、メッキ時間は $5 \sim 10$ 分とした。電解ニッケルメッキの条件は、電流密度 $2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ 、メッキ温度 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ とし、メッキ時間を $10 \sim 30$ 分とした。なお、ノズルを回転させる代わりに四方 (360 度方向) に金属粉末を噴射できるノズルを用いてもよい。

【0042】比較例 1. メッキ可能な代表的な熱可塑性樹脂である ABS (アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体) 樹脂であるダイヤペット 3001 M (商品名、三菱レーヨン (株) 製) を用い、図 5 に示した化学エッチング工程を有するメッキ法によ樹脂成形品の表面にニッケル被膜を形成した。まず、上記樹脂を用いて射出成形により樹脂成形品を得た (工程 1)。次に、成形品表面の汚れを界面活性剤と希塩酸の溶液で除去 (脱脂) した (工程 2) 後、化学エッチングとして約 70°C の高温にしたクロム酸と硫酸の溶媒中に約 15 分間浸し、表面に微小な凹凸を形成させた (工程 3)。次

に濃塩酸で中和した (工程 4) 後、触媒付与のため塩化パラジウムに浸漬して無電解メッキの析出に必要なパラジウム核を沈着させた (工程 5)。水洗後、硫酸溶液に浸しパラジウムの活性化を行った (工程 6)。この後無電解ニッケルメッキ (工程 7) でニッケル被膜を $1 \mu\text{m}$ 付け、最後に電解ニッケルメッキ (工程 8) により厚さ $20 \mu\text{m}$ のニッケル被膜を形成した。

【0043】上記実施例 1 ~ 12 および比較例 1 で得られたニッケル被膜の密着強度を表 1 に示す。

【0044】

【表 1】

	密着強度 (Kg/cm)
実施例 1	1. 8
実施例 2	2. 1
実施例 3	1. 6
実施例 4	1. 9
実施例 5	1. 8
実施例 6	1. 9
実施例 7	2. 1
実施例 8	1. 8
実施例 9	1. 2
実施例 10	1. 3
実施例 11	1. 8
実施例 12	1. 8
比較例 1	1. 5

【0045】表 1 より、同じ ABS 樹脂材料を用いた実施例 2 と比較例 1 を比べると、実施例 2 ではメッキの前処理工程を短縮化してしかも比較例 1 よりも密着強度の高いニッケル被膜が形成されていることが分かる。また、同じ ABS 樹脂材料を用い、さらに触媒付与工程も省略した実施例 1 においても比較例 1 よりも密着強度の高いニッケル被膜が形成されていることが分かる。また、同じガラス繊維強化 PBT 樹脂材料を用いた実施例 3、4 を比較すると、アルゴン雰囲気中で銅粉末を打ち込んだ実施例 4 の方が密着強度の高いニッケル被膜が形成されていることが分かる。また、同じ PC 樹脂材料を用いた実施例 5、6、7 を比較すると、実施例 5 に比べて触媒付与工程を省き、樹脂成形品表面をガラスビーズで荒らした後に銅粉末を吹き付けた実施例 6 の方が密着強度の高いニッケル被膜が形成されていることが分かる。さらに、実施例 6 に比べて無電解メッキ工程を省略し、加熱しながら銅粉末を吹き付けた実施例 7 の方が密着強度の高いニッケル被膜が形成されていることが分かる。

【0046】比較例 2. 軟質樹脂として、オレフィン系熱可塑性エラストマー樹脂であるサーモラン 3702

(商品名、三菱化学(株)製)を用いて射出成形によって作製した樹脂成形品に、上記比較例1と同じ化学エッチングを行ったが、樹脂が溶解し、樹脂表面のみを荒らすことは困難であった。そのため、メッキにより樹脂表面に金属被膜を形成できなかった。

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を固着させた後、電解メッキを施すことにより、または無電解メッキを施し、さらに電解メッキを施すことにより上記基体表面の所望の位置に金属被膜を形成させるので、メッキ前処理の工程を短縮化して容易に密着強度の高いメッキ膜が得られ、しかもメッキ可能な基体の適用範囲を拡大でき、さらに、環境的にクリーンなメッキ方法が得られる。

【0048】さらに、上記金属粉末の固着は、不導電性物質よりなる基体表面に金属粉末を打ち込むことにより行うので、金属粉末を打ち込むだけでメッキ用下地処理が完了するために、生産性に優れたメッキ品が得られる。また、金属粉末が基体表面内に潜り込んでいるためアンカー効果により十分な密着強度が得られる。

【0049】また、上記基体としては、硬質樹脂、ゴムまたはエラストマーの軟質樹脂、発泡樹脂、充填材を含む樹脂等のあらゆる熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を用いることができる。

【0050】また、不活性ガス雰囲気中で金属粉末を打ち込むので、金属粉末の酸化を防止することが可能となり安定した固着物が得られる。

【0051】また、不導電性物質よりなる基体を物理的な手法により表面粗化した後に、該表面に金属粉末を打ち込むので、より密着強度の高いメッキ膜を形成することが

【0052】また、上記熱可塑性樹脂よりなる基体表面への金属粉末の固着は、樹脂が軟化する温度まで加熱しながら金属粉末を打ち込むことにより行うので、金属粉末の固着強度が向上し、より密着強度の高いメッキ膜を形成することができる。

【0053】また、不導電性物質よりなる基体表面に所定部分が中抜けとなったマスクを貼り付けた後に、上記中抜け部分の基体表面に金属粉末を打ち込むので、所定パターンに金属粉末を打ち込むことができ、所定パターンのメッキ膜を形成することができる。

【0054】また、筒形状の基体の内壁面への金属粉末の打ち込みは、細長い形状のノズルを用い、該ノズルを筒内に挿入して行うので、容易に金属粉末を打ち込むことができ、筒状の基体の内側面にもメッキ膜を容易に形成することができる。

【0055】また、上記金属粉末の打ち込みは、金属粉末が噴射されるノズルをフレキシブルチューブを介して噴射装置本体と連結し、上記ノズルを移動させることにより行うので、複雑な形状を有する基体の死角となるようなところにも金属粉末を打ち込むことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1によるメッキ方法を説明する工程図である。

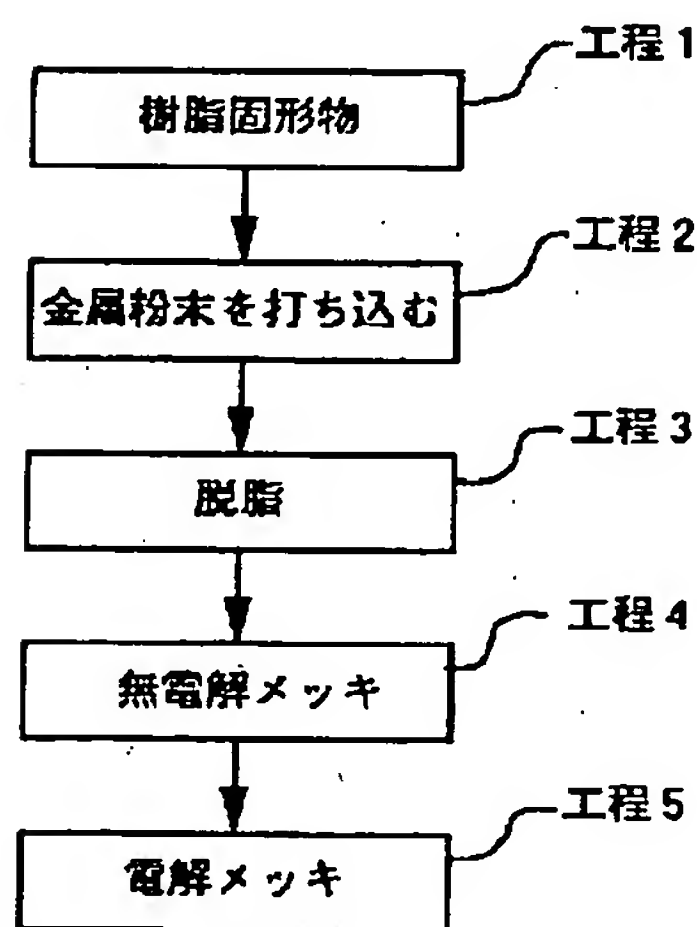
【図2】 本発明の実施の形態2によるメッキ方法を説明する工程図である。

【図3】 本発明の実施の形態3によるメッキ方法を説明する工程図である。

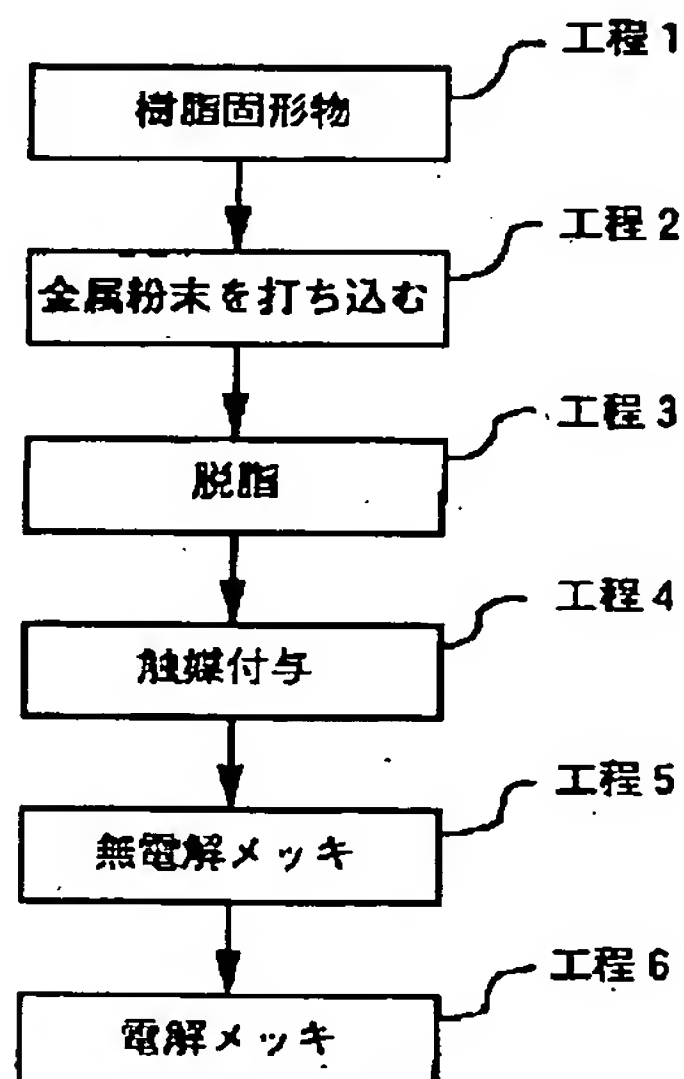
【図4】 本発明の実施の形態4によるメッキ方法を説明する工程図である。

【図5】 従来の化学エッチング処理を行ったメッキ方法を説明する工程図である。

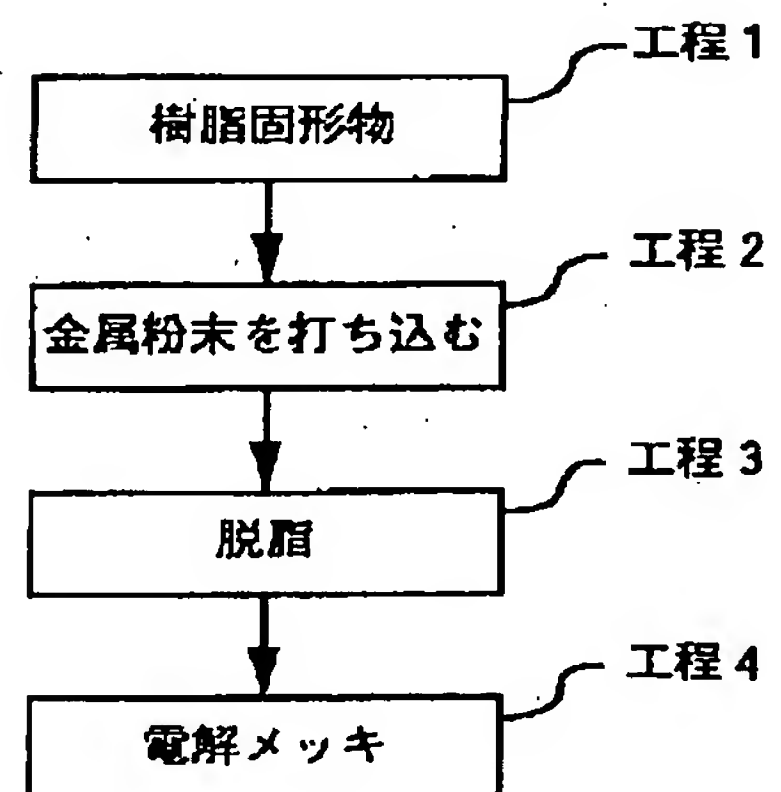
【図1】



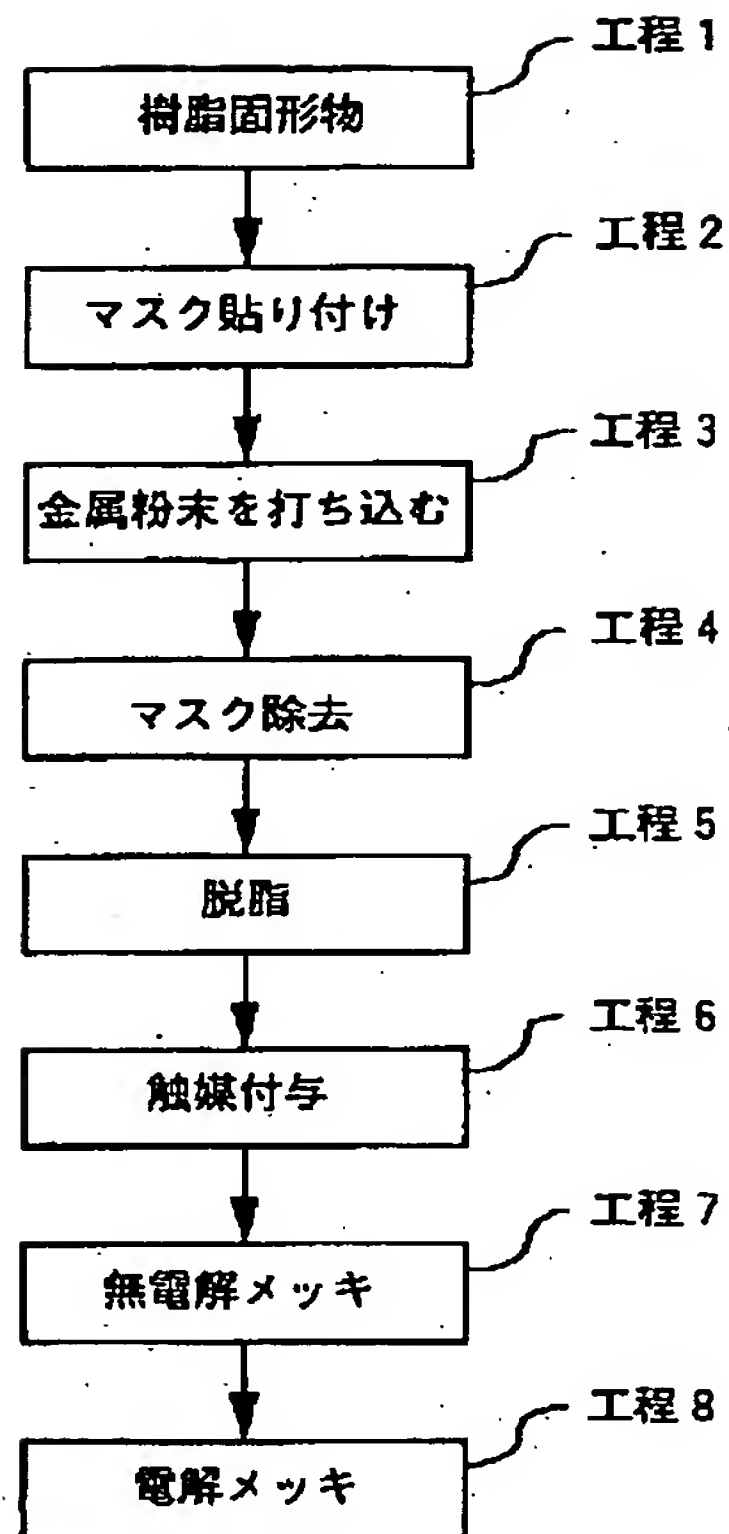
【図2】



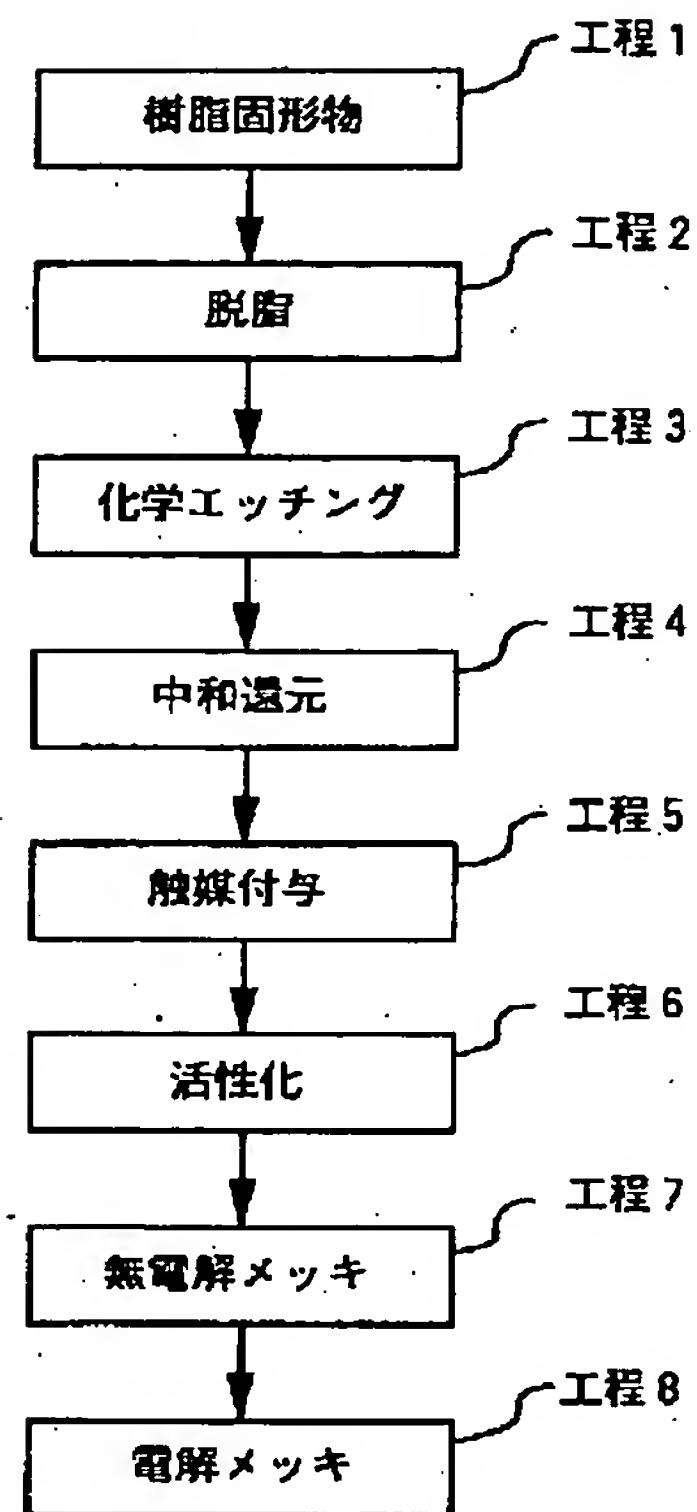
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 松田 淑男
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 山田 祥
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
菱電機株式会社内